

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169526

(P2000-169526A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000. 6. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 F 230/02

C 0 8 F 230/02

220/28

220/28

246/00

246/00

G 0 2 C 7/04

G 0 2 C 7/04

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-272680

(22) 出願日 平成11年9月27日 (1999. 9. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平10-274781

(32) 優先日 平成10年9月29日 (1998. 9. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(71) 出願人 391012774

中林 宣男

千葉県松戸市小金原5丁目6番20号

(71) 出願人 592057341

石原 一彦

東京都小平市上水本町3-16-37

(72) 発明者 猪又 潔

茨城県つくば市花畑3-9-7

(72) 発明者 中里 克己

茨城県つくば市松代1-14-11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性単量体組成物、共重合体およびコンタクトレンズ

(57) 【要約】

【課題】 耐汚染性および酸素透過性に優れたコンタクトレンズ用原料の重合性単量体組成物を提供する。

【解決手段】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有 (メタ) アクリレート1~25重量%、B成分として水酸基含有フッ素重合性単量体5~70重量%およびその他の成分として重合性単量体20~94重量%からなる重合性単量体組成物。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1～25重量%、B成分として水酸基含有フッ素重合性単量体5～70重量%およびその他の成分として重合性単量体20～94重量%からなる重合性単量体組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の重合性単量体組成物を重合して得られる共重合体。

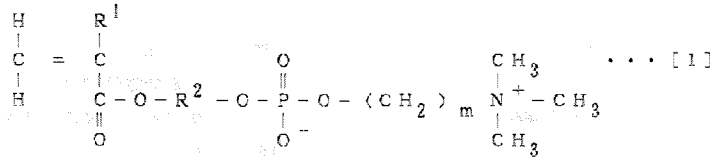
【請求項3】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1～25重量%、B成分として水酸基含有フッ素(メタ)アクリレート5～70重量%、C成分としてA、B成分以外のその他の単官能単量

※体20～90重量%およびD成分として多官能(メタ)アクリレート0.1～10重量%からなる重合性単量体混合物を重合してなるコンタクトレンズ。

【請求項4】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1～20重量%、B成分として水酸基含有フッ素(メタ)アクリレート5～40重量%、C成分としてA、B成分以外のその他の単官能単量体20～75重量%およびD成分として多官能(メタ)アクリレート1～10重量%からなる重合性単量体混合物を重合してなるハードコンタクトレンズ。

【請求項5】 A成分が下記の式[1]

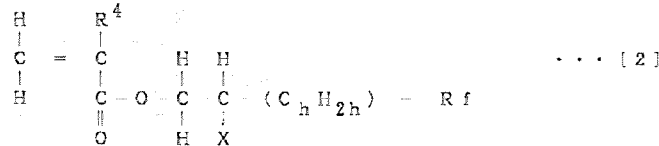
【化1】



{式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は $(\text{CH}_2\text{CHR}^3)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHR}^3$ を示す(ただし、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は1～8の整数を示す)。また、 $m$ は2～4の※

整数を示す。} で表わされるホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレートであり、B成分が下記の式[2]

【化2】

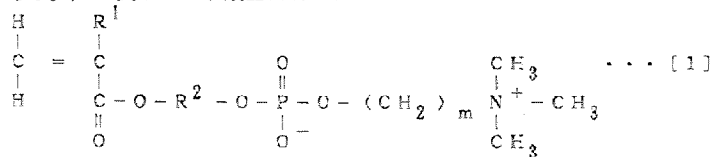


{ここで、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{X}$ は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 、また、 $h$ は0または1～3の整数、 $\text{R}^f$ は2～21個のフッ素原子を有する直鎖状または分岐鎖状の炭素数1～10のフルオロアルキル基である。} で表される水酸基含有フ

★ッ素(メタ)アクリレートである請求項3記載のコンタクトレンズ。

【請求項6】 A成分が下記の式[1]

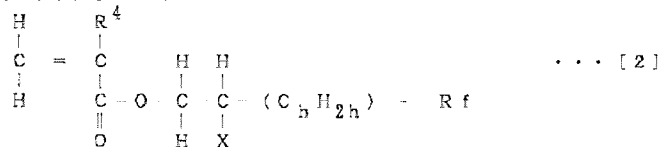
【化3】



{式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は $(\text{CH}_2\text{CHR}^3)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHR}^3$ を示す(ただし、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は1～8の整数を示す)。また、 $m$ は2～4の☆

整数を示す。} で表わされるホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレートであり、B成分が下記の式[2]

【化4】



{ここで、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{X}$ は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 、また、 $h$ は0または1～3の整数、 $\text{R}^f$ は2～21個のフッ素

原子を有する直鎖状または分岐鎖状の炭素数1～10のフルオロアルキル基である。} で表される水酸基含有フッ素(メタ)アクリレートである請求項4記載のハード

コンタクトレンズ。

【請求項7】 A成分が1～25重量%、B成分が5～70重量%、C成分が20～90重量%およびD成分が0.1～10量%からなる重合性単量体混合物を重合してなり、前記C成分が下記のaより選択される1種以上の単量体であり、またD成分が下記のbより選択される1種以上の単量体である請求項3記載のコンタクトレンズ。

a；トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレートの水酸基を含有しない含フッ素（メタ）アクリレート；メチル（メタ）アクリレートおよびエチル（メタ）アクリレートのアルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド。

b；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートおよびトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート。

【請求項8】 A成分が1～20重量%、B成分が5～40重量%、C成分が20～75重量%およびD成分が1～10量%からなる重合性単量体混合物を重合してなり、前記C成分が下記のaより選択される1種以上の単量体であり、またD成分が下記のbより選択される1種以上の単量体である請求項4記載のハードコンタクトレンズ。

a；トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレートの水酸基を含有しない含フッ素（メタ）アクリレート；メチル（メタ）アクリレートおよびエチル（メタ）アクリレートのアルキル（メタ）アクリレート。

b；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートおよびトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レンズ用に適する重合性単量体組成物およびその共重合体に関する。さらに、共重合体を用いたコンタクトレンズに関する。さらに詳しくは、親水性、耐汚染性および酸素透過性の優れたコンタクトレンズに適するホスホリルコリン類似基含有（メタ）アクリレート、水酸基含有フッ素（メタ）アクリレート、その他単官能単量体の組成物、その共重合体および耐汚染性と酸素透過性の両方を有するコンタク

トレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】コンタクトレンズはハードとソフトの2つの型に大別される。ハードコンタクトレンズには、酸素透過性ハードコンタクトレンズが含まれ、ソフトコンタクトレンズには親水性ソフトコンタクトレンズ、例えば高含水ソフトコンタクトレンズや低含水ソフトコンタクトレンズが含まれる。しかし、現在多く市販されているコンタクトレンズは、大きく分けて、（イ）N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重合体などの親水性ポリマーからなる親水性ソフトコンタクトレンズと（ロ）メチルメタクリレート、フルオロアルキルメタクリレートおよびトリストリメチルシリルプロピルメタクリレートの共重合体よりなる酸素透過性ハードコンタクトレンズの2つが主流となっている。最近のソフトコンタクトレンズでは、特開平5-107511号公報にみられるように2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンを主成分とし、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートを共重合してなる高含水ソフトコンタクトレンズが開示されている。前記のソフトコンタクトレンズは、分子内にリン脂質類似構造であるホスホリルコリン類似基を有しており、蛋白質、脂質に汚れない高い耐汚染性を有している。このソフトコンタクトレンズは、含水性であるため装用感に優れている。しかし、このソフトコンタクトレンズは、一般に市販されている高酸素透過性ハードコンタクトレンズに比べ酸素透過性が少なく、角膜組織の新陳代謝に必要な酸素を必ずしも十分に供給することはできない恐れがある。

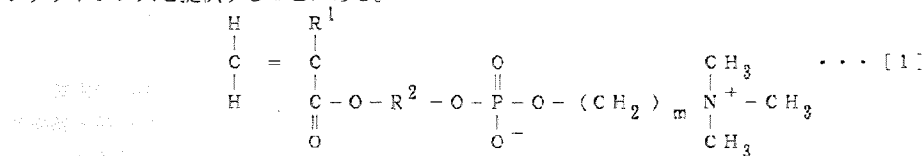
【0003】一方、酸素透過性ハードコンタクトレンズはソフトコンタクトレンズに比べ目に装用したとき装用感に劣るが、視力矯正力、耐久性、取り扱い性に優れるため、広く利用されている。しかしながら、分子中にシロキサン結合を有する特定のシリコン系メタクリレートとメチルメタクリレート類を重合してなる酸素透過性ハードコンタクトレンズは、前記利点を有しているが、使用中に涙液中の涙液成分、特に脂質、蛋白質等に汚染され長期間使用すると徐々に装用感が悪くなり、初期の装用感が失われる。また、市販されている酸素透過性ハードコンタクトレンズには酸素透過係数150以上のものも少なくないが、角膜上皮細胞の細胞分裂への影響を見る限り酸素透過性ハードコンタクトレンズの酸素透過係数は80前後あれば充分といわれている。装用感を改善するために濡れ性を改善するための各種の保存液が提案されているが（特開平5-107512号公報）、表面処理されたレンズ素材（特開平7-72430号公報）を除いて、素材自身で濡れ性を有してかつ装用感を解決するものはほとんど無かった。また、特表平6-502200号公報では、エチレン性不飽和双極イオン性モノマーとして、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリ

ルコリンを用いて、エチレン性不飽和の中性希釈剤モノマー及び架橋するエチレン性架橋モノマーを共重合性単量体として重合するコンタクトレンズが開示されている。しかし、このコンタクトレンズ材料は、含水性のソフトコンタクトレンズに関する技術であり、耐汚染性を有するが、酸素透過性および耐汚染性の両方の性質を有する非含水性のハードコンタクトレンズについては、具体的な開示がされていない。具体的には、前記公報の実施例3では2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、メチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートを重合してなるコンタクトレンズ材料が提案されているが、素材はメチルメタクリレートと2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンを主体とするモノマー混合物を溶媒溶液中で重合した共重合体であり、その後溶媒を減圧で除去してから含水させたソフトコンタクトレンズが開示されている。この含水ソフトコンタクトレンズは、濡れ性、耐汚染性が改善されるが、酸素透過係数は2.0前後である。したがって、酸素透過性および耐汚染性の両方を有する具体的な技術は開示されていない。前記問題点を解決する手段としてホスホリルコリン基を有するモノマー成分をメチルメタクリレート、シリコン系(メタ)アクリレートに溶解して、硬化物を得ることができればよいが、ホスホリルコリン基を有するモノマーは極度に親水性であるため、メチルメタクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルメタクリレート等のシリコン系(メタ)アクリレートあるいはフッ素アルキルメタクリレートに溶解せず、透明な硬化物は得られない。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、ホスホリルコリン基を有するモノマー成分をメチルメタクリレート、シリコン(メタ)アクリレート系の疎水性単量体に溶解した均一な組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、さらに得られた単量体組成物を重合した共重合体を提供することにある。さらに、本発明の第3の目的は、蛋白質、脂質等の成分により汚れることのない耐汚染性と酸素透過性の両方を有するコンタクトレンズを提供することにある。

\*



【0008】(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は $(\text{CH}_2\text{CHR}^3)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_n$ 、 $\text{CH}_2\text{CHR}^3$ を示す(ただし、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は1~8の整数を示す)。また、 $m$ は2~4の整数を示す。)で表わされるホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレートであり、B成分が下記の式[2]

#### \*【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題点に鑑み鋭意検討した結果、A成分の前記ホスホリルコリン類似基を有する(メタ)アクリレートとB成分の水酸基含有フッ素(メタ)アクリレートとを特定量使用すると、A成分の溶解性を改善し均一透明となり、またさらに、C成分のその他単官能単量体と、D成分の多官能(メタ)アクリレートとを特定量使用すると、A成分の溶解性を改善し、前記の単量体組成物を重合するとコンタクトレンズに好ましい酸素透過性と耐汚染性を有するコンタクトレンズとなることの知見を得て、本発明を完成するに至った。本発明はすなわち次の(1)~(8)である。

(1) A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1~25重量%、B成分として水酸基含有フッ素重合性単量体5~70重量%、その他の成分として重合性単量体20~94重量%からなる重合性単量体組成物。

(2) 前記(1)に記載される重合性単量体組成物を重合して得られる共重合体。

(3) A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1~25重量%、B成分として水酸基含有フッ素(メタ)アクリレート5~70重量%、C成分としてA、B成分以外のその他の単官能単量体を20~90量%およびD成分として多官能(メタ)アクリレート0.1~10量%からなる重合性単量体混合物を重合してなるコンタクトレンズ。

【0006】(4) A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1~20重量%、B成分として水酸基含有フッ素(メタ)アクリレート5~40重量%、C成分としてA、B成分以外のその他の単官能単量体20~75重量%およびD成分として多官能(メタ)アクリレートを1~10量%からなる重合性単量体混合物を重合してなるハードコンタクトレンズ。

(5) A成分が下記の式[1]

#### 【0007】

【化5】

リン類似基含有(メタ)アクリレートであり、B成分が下記の式[2]

#### 【0009】

【化6】



【化7】



【化8】



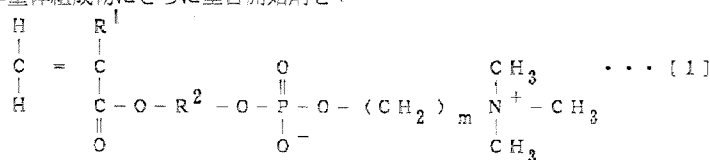
【発明の実施の形態】以下本発明をさらに詳細に説明す

る。本発明において、コンタクトレンズとは、特別の指定がない限り、ハードコンタクトレンズおよびソフトコンタクトレンズの両方を意味する。本発明における重合性単量体組成物は、A成分、B成分の重合性単量体を主たる構成成分とする組成物であり、レンズ用、特にコンタクトレンズ用に好適である。また、本発明の共重合体とは、前記の重合性単量体組成物にさらに重合開始剤を\*

\*用いて重合してなる共重合体をいう。本発明で用いるA成分のホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート(以下、PC単量体1と略す。)は、下記の式[1]で示される(メタ)アクリレートである。

【0018】

【化9】



【0019】ここで、式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は $(\text{CH}_2\text{CHR}^3)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHR}^3$ を示す(ただし、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は1~8の整数を示す)。また、 $m$ は2~4の整数を示す。A成分の具体例としては、例えば $m$ が2である、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート等を挙げることができる。

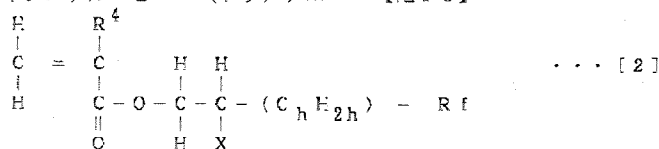
【0020】また、 $m$ が3である、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)プロピルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)プロピルホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)プロピルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)プロピルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)プロピルホスフェート等を挙げることができる。さらに $m$ が4である2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート等を挙げることができる。入手性より2-メタアクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート(以下、MPCと略す。)が好ましく挙げられる。A成分のこれらのPC単量体1は、単独で使用してもよいし、2種以上を配合して用いてもよい。このようなPC単量体1は、得られるコンタクトレンズに親水性及び耐汚染性を付与することができる。PC単量体1の配合量は、1~25重量%好ましくは1~20重量%である。1重量%未満であるとA成分のPC単量体1に基づく効果が発現しにくいので、耐汚染性を付与できない。PC単量体1の配合量が25重量%より多いと、硬化中、モノマーに溶解せず分離するか、重合体中に分離して透明感がなくなるため、透明で均質な硬化物が得られない。

※ルアンモニオ)ブチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)ブチルホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-2'-(トリメチルアンモニオ)ブチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)ブチルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)ブチルホスフェート等を挙げることができる。入手性より2-メタアクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート(以下、MPCと略す。)が好ましく挙げられる。A成分のこれらのPC単量体1は、単独で使用してもよいし、2種以上を配合して用いてもよい。このようなPC単量体1は、得られるコンタクトレンズに親水性及び耐汚染性を付与することができる。PC単量体1の配合量は、1~25重量%好ましくは1~20重量%である。1重量%未満であるとA成分のPC単量体1に基づく効果が発現しにくいので、耐汚染性を付与できない。PC単量体1の配合量が25重量%より多いと、硬化中、モノマーに溶解せず分離するか、重合体中に分離して透明感がなくなるため、透明で均質な硬化物が得られない。

【0021】本発明で用いるB成分の水酸基含有フッ素重合性単量体としては、水酸基含有(メタ)アクリレート(以下、F-OH単量体2と略す)が用いられ、下記の式[2]で表される(メタ)アクリレートである。

【0022】

【化10】



【0023】ここで、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{X}$ は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 、また、 $h$ は0または1~3の整数、 $\text{R}^f$ は2~21個のフッ素原子を有する直鎖状または分岐鎖状の炭素数

1~10のフルオロアルキル基である。

【0024】B成分の具体例としては、例えば、3-(ペルフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(ペルフルオロ-

5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(ペルフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(ペルフルオロ-8-メチルデシル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ペルフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ペルフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(ペルフルオロ-3-メチルブチル)-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(ペルフルオロ-5-メチルヘキシル)-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(ペルフルオロ-7-メチルオクチル)-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(ペルフルオロ-8-メチルデシル)-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロブチル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロヘキシル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロオクチル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。F-OH単量体2は、単独で使用してもよいし、2種以上を配合して用いてもよい。このようなF-OH単量体2は前記P C単量体1を溶解し、例えば、他の(メタ)アクリレートを相溶させる。

【0025】F-OH単量体2の配合量は、5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。B成分の水酸基含有フッ素(メタ)アクリレートの配合量が5重量%未満であるとA成分の(メタ)アクリレートを十分量溶解できず、70重量%より多いと重合して得られるコンタクトレンズは機械的に脆く取扱にくく、破損しやすくなる。また、F-OH単量体2は、前記のようにP C単量体1と他の単量体を相溶化するだけでなく、重合されたコンタクトレンズの酸素透過性の付与にも寄与する。その他成分は、20~94重量%、好ましくは40~90重量%である。

【0026】本発明に使用するC成分は、前記のA、B成分と共重合可能な単官能単量体(以下、単量体3と略す)であり、その具体例としては、(イ)スチレン系単量体、(ロ)アルキル(メタ)アクリレート、(ハ)水酸基を含有しないフッ素含有アルキル(メタ)アクリレート、(ニ)シリコン含有(メタ)アクリレート、(ホ)ビニルエーテル系単量体、(ヘ)親水性単量体等が挙げられる。(イ)のスチレン系単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン等が挙げられる。

(ロ)のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(ハ)水酸基を含有しないフッ素含有アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリフルオロエチル

(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。(ニ)シリコン含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリストリメトキシシリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。(ホ)のビニルエーテル系単量体としては、例えば、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等が挙げられる。(ヘ)の親水性単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。これらの単量体3は、単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。単量体3の中でも、水酸基を含有しないフッ素含有アルキル(メタ)アクリレート、シリコン含有(メタ)アクリレートが、得られるコンタクトレンズに酸素透過性を付与する点から特に好ましいモノマーとして挙げられる。N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンは得られるコンタクトレンズに親水性を付与する点から特に好ましいモノマーとして挙げられる。また、メチルメタクリレートが、得られるコンタクトレンズの加工に適度な硬度、機械的強度を付与する点から特に好ましいモノマーとして挙げられる。

【0027】本発明で用いるD成分は、前記のA、BおよびC成分と共重合可能な多官能(メタ)アクリレート(以下、多官能単量体4と略す。)であり、その具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート等の2官能性(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の3官能性の(メタ)アクリレートが挙げられる。多官能単量体4は、単独で使用してもよいし、2種以上を配合して用いてもよい。D成分の配合量は、0.1~10重量%、好ましくはハードコンタクトレンズ用で1~10重量%、ソフトコンタクトレンズ用で0.1~1重量%である。これらの多官能単量体4は、共重合で架橋し、得られるコンタクトレンズの加工に適度な硬度、機械的強度を付与する。

【0028】本発明の重合性単量体組成物は、前記のA、Bさらにその他の単量体を所定量配合することによって、均一な溶液とすることができる。またさらに、本発明の共重合体は、前記の重合性単量体組成物にさらに後述の重合開始剤を用いて重合して得られる透明な共重合体である。

【0029】本発明のコンタクトレンズは、前記A、B、CおよびD成分の組成原料を共重合することにより得ることができるが、前記A、B、C成分のモノマー種および量または前記D成分の量によって含水あるいは非含水コンタクトレンズとなるが本発明のコンタクトレンズが含水、非含水にかかわらず濡れ性がよく、装用感に

優れている。本発明の耐汚染性と酸素透過性のコンタクトレンズは、前記の成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で、色素、染料、顔料等の着色料、紫外線吸収剤等を含んでいてもよい。色素、染料、顔料等の具体例として、例えば、青色201号、青色204号、紫色201号、赤色404号、緑色202号、青色404号等が挙げられる。また、紫外線吸収剤の具体例としては、2-

(2-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール、2-(ヒドロキシ)ベンゾフェノン等が好ましく挙げることができる。

【0030】本発明のコンタクトレンズ製造時の重合方法は、一般的なラジカル重合開始剤を使用するラジカル重合法によって実施される。例えば、塊状重合等の公知の技術によって行うことができる。前記のラジカル重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、 $\alpha$ -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルペルオキシピバレート、 $\alpha$ -ブチルペルオキシジイソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルを用いることができる。重合開始剤の使用量としては、全モノマー100重量部に対して通常0.01~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部である。本発明のコンタクトレンズの形状に製造するには、前記ラジカル重合条件に基づいて、例えば「イ」前記原料モノマーを試験管等の適当な容器の中で共重合させ、丸棒（ロッド）またはブロックを得た後、切削、研磨等の機械的加工する方法、「ロ」所定の型枠に前記原料モノマーと重合開始剤とを注入し、鋳型重合によって直接コンタクトレンズを成形する方法、「ハ」加熱または光照射を行いながらキャストする方法、または「ニ」予めラジカル重合法等で重合物を製造した後、重合物を適当な溶剤に溶解し、キャスト法により溶剤を除去する方法等により得ることができる。

#### 【0031】

【発明の効果】第1の発明は、前記のA成分の特定構造のリン脂質類似構造を有する（メタ）アクリレート、B成分の特定の水酸基含有フッ素単量体、さらにその他の単量体を所定量配合することによって、分離や沈殿することなく均一な溶液とすることができる重合性単量体組成物である。さらに第2の発明は、前記の重合性単量体組成物にさらに重合開始剤を用いて重合して得られる透明な共重合体である。この透明な共重合体は、丸棒（ロッド型）や、ボタン型で得て、さらに加工してレンズ、特にコンタクトレンズ用に好適である。またさらに、第3の発明は、前記の共重合体からなるコンタクトレンズで、重合性単量体組成物を硬化して得られるコンタクトレンズは、前記のA成分による親水性、耐汚染性、B成分による酸素透過性、さらにその他の成分による強度や加工性の維持、向上により、耐汚染性と酸素透過性の両方の物性を有する優れたコンタクトレンズである。特

に、涙液中の蛋白質、脂質に汚れない耐汚染性の効果を奏するコンタクトレンズである。

#### 【0032】

【実施例】以下、本発明を具体例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

2-メタクリロイルオキシエチル-2'-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート(MEP)5重量部、3-(ペルフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(FMBM)30重量部を混合溶解した。得られた混合物にさらにトリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート(SiMA)65重量部に溶解したところ光学的に均一で、透明な配合物が得られた。

#### 【0033】実施例2

表1に示す原料モノマーすなわちMEP5重量部、FMBM30重量部、SiMA30重量部、メチルメタクリレート(MMA)30重量部、エチレングリコールジメタクリレート(EDMA)5重量部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.2重量部を試験管状ガラス管に注入し、系内の空素置換を行った後、密封し、加熱硬化を行った。加熱は、恒温槽中で50~100℃に、50時間かけて昇温しておこなった。重合終了後、硬化物を型から取り出したところ、得られた重合体は無色透明であった。得られた重合体から所定の形状のテストピースを作製し、以下に示す各物性を評価した。結果を表1に示した。

#### 【0034】1. 酸素透過性；製科研式フィルム酸素透過測定装置（理化精機工業製、K-316）を用いて、

35℃、生理食塩水中の酸素透過係数を求めた。

2. ショアー硬度；ショアー硬度計（アスカ製、D）を用いて、JIS K 7215に準じて、テストピースの表面硬度を測定した。

3. 接触角；接触角計（協和科学株式会社製 CA-A）を用いて、得られたテストピースの接触角を測定した。

4. 蛋白質吸着量の評価；アルブミン0.39%（W/V）、リゾチーム0.17%（W/V）、 $\gamma$ -グロブリン0.105%（W/V）の生理食塩水溶液に、テストピースを浸せき後、生理食塩水で軽くすすぎ、1重量%のドデシル硫酸ナトリウムの界面活性剤水溶液を用いてテストピースから蛋白質を剥離させ、その溶液に蛋白質定量用の試薬を注入し、コンタクトレンズに吸着した蛋白質の定量を行った。

蛋白質吸着量（ $\mu$ g）=蛋白質を剥離して測定した蛋白質の量

5. 脂質吸収量の評価；オレイン酸20gの入ったサンプル管にテストピースを入れ、60℃の恒温槽に24時間入れオレイン酸の吸収量を測定した。

計算式；



オレイン酸吸収量 (%) = { (吸収後のレンズ重量 - 吸収前のレンズ重量) / 吸収後のレンズ重量 } × 100

【0035】実施例3～11

実施例2と同様にして表1および2の組成物を用いて重合して重合体を得た。その後同様に処理してコンタクトレンズを得た。測定した結果を表1および2に示す。

【0036】比較例1

MEP5重量部をSiMA95重量部に添加、溶解したが透明な配合物にならなかった。さらに本配合物を60℃オープンに入れ攪拌しても透明な配合物にはならなかつた。

【0037】比較例2

SiMA45重量部、トリフルオロエチルメタクリレート(3FMA)20重量部、MMA25重量部、メタクリル酸(MA)5重量部、EDMA5重量部、AIBN0.2重量部を試験管状ガラス管に注入し、系内の窒素置換を行った後、密封し、加熱硬化を行った。加熱は、恒温槽中で50～100℃に、50時間かけて昇温しておこなった。重合終了後、硬化物を型から取り出したところ、得られた重合体は無色透明であった。得られた重合体を所定の形状のテストピースを作製し、以下前記と同様にして各物性を評価した。測定した結果を表3に示した。

【0038】比較例3～5

表3に示した配合組成で比較例2と同様にして重合して重合体を得た。その後同様に処理してコンタクトレンズを得た。以下前記と同様にして各物性を評価した。測定した結果を表3に示す。

【0039】比較例6

エタノール50重量部、MMA50重量部を含む溶液の中にMEP50重量部、EDMA2重量部、AIBN0.2重量部を溶解し、試験管状ガラス管に注入し、系内の窒素置換を行った後、密封し、加熱硬化を行った。加熱は、恒温槽中で50～100℃に、50時間かけて昇温しておこなった。重合終了後、硬化物を型から取り出し、真空乾燥機中で80℃、48時間加熱する事によりエタノールを除去し、硬化物を得た。以下前記と同様にして各物性を評価した。測定した結果を表3に示す。

【0040】実施例12

表4に示す原料モノマーすなわちMEP10重量部、FMBM49.5重量部、SiMA30重量部、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)10重量部、EDMA0.5重量部、AIBN0.2重量部を試験管状ガラス管に注入し、系内の窒素置換を行った後、密封し、加熱硬化を行った。加熱は、恒温槽中で50～100℃に、50時間かけて昇温して行った。得られた重合体は無色透明であった。得られた重合体から所定の形状のテストピースを作製し、表4に示す各物性を評価した。結果を表4に示す。

【0041】表4に示す物性の内、含水率は次の様に求めた。

含水率：0.9重量%の生理食塩水中に浸せきして飽和含水状態とした後、重量を測定し、次式により算出した。

$$\text{含水率}(\%) = \{ (W_1 - W_2) / W_1 \} \times 100$$

ここで、 $W_1$ ：飽和含水時の重量、 $W_2$ ：乾燥重量を示す。

【0042】実施例13～21

実施例13と同様にして表4、5の配合組成を用いて重合して重合体を得た。その後同様に処理してコンタクトレンズを得た。測定した結果を表4、5に示す。

【0043】比較例7

表6に示す原料モノマーすなわちFMBM49.5重量部、N-ビニルピロリドン(NVP)20重量部、SiMA30重量部、EDMA0.5重量部、AIBN0.2重量部を試験管状ガラス管に注入し、系内の窒素置換を行った後、密封し、加熱硬化を行った。加熱は、恒温槽中で50～100℃に、50時間かけて昇温して行った。得られた重合体は無色透明であった。得られた重合体から所定の形状のテストピースを作製し、表6に示す各物性を評価した。結果を表6に示す。

【0044】比較例8～10

表6に示した配合組成で比較例7と同様に重合して重合体を得た。その後同様に処理してコンタクトレンズを得た。以下前記と同様にして各物性を評価した。測定した結果を表6に示す。

【0045】

【表1】

表1

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
単 量 体 組 成 分	(種類と量)						
	A 成分						
	MEP	5	5	7	5	—	—
	MPP	—	—	—	—	8	5
	MEEP	—	—	—	—	—	—
	B 成分						
	FMBM	30	30	—	—	30	—
	FBM	—	—	33	—	—	20
	FHM	—	—	—	30	—	—
	C 成分						
体 組 成 分	(種類と量)						
	MMA	—	30	20	—	20	20
	EMA	—	—	—	20	—	—
	MA	—	—	—	—	—	—
	3FMA	—	—	10	—	10	—
	6FMA	—	—	—	10	—	15
	SiMA	65	30	20	30	30	35
	D 成分						
	EDMA	—	5	10	5	—	—
	TMPPA	—	—	—	—	2	5
小計		100	100	100	100	100	100
組成物の透明性		○	○	○	○	○	○
測 定	酸素透過性	—	84	54	82	84	81
	ショア一硬度	—	82	81	81	81	82
	接触角	—	87	76	84	78	85
	耐汚染性	—	—	—	—	—	—
結 果	蛋白吸着量	—	2.1	1.5	2.2	1.4	2.1
	脂質吸着量	—	5.0	3.0	5.0	2.0	3.0
	硬化物の透明性	—	○	○	○	○	○

【0046】

【表2】

表2

20

			実 施 例				
			7	8	9	10	11
単 体 組 成 分	A 成 分	(種類と量)	—	—	10	—	—
		MEP	15	—	—	10	—
		MPP	—	5	—	—	10
		MEEP	—	—	—	—	—
	B 成 分	(種類と量)	—	—	20	20	—
		FMBM	—	20	—	—	35
		FBM	35	—	—	—	—
		FHM	—	—	—	—	—
	C 成 分	(種類と量)	20	20	20	20	20
		MMA	—	—	—	—	—
		EMA	—	—	—	—	—
		MA	—	—	—	—	—
		3FMA	25	15	25	25	10
		6FMA	—	—	—	—	—
		SiMA	—	30	15	20	20
	D 成 分	(種類と量)	—	10	10	5	5
		EDMA	5	—	—	—	—
		TMPA	—	—	—	—	—
小計		100	100	100	100	100	
組成物の透明性		○	○	○	○	○	
測 定 結 果	酸素透過性		10	79	52	48	50
	ショアー硬度		78	78	80	82	83
	接触角		72	84	78	75	77
	耐汚染性						
	蛋白吸着量		1.3	2.3	1.8	1.5	2.1
	脂質吸着量		1.0	3.0	1.0	1.0	1.0
硬化物の透明性		○	○	○	○	○	

【0047】

【表3】

表3

22

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6*
単 量 体 組 成 分	(種類と量)						
	A 成分						
	MRP	5		0.5	5	30	50
	MPP	—	—	—	—	—	—
	MEEP	—	—	—	—	—	—
	B 成分						
	FMBM	—	—	50	—	20	—
	FBM	—	—	—	—	—	—
	FHM	—	—	—	—	—	—
	C 成分						
測 定 結 果	(種類と量)						
	MMA	—	25	10	20	10	50
	EMA	—	—	—	—	—	—
	MA	—	5	—	—	—	—
	3FMA	—	20	—	30	—	—
	6FMA	—	—	—	—	—	—
	SIMA	95	45	35	40	35	—
	D 成分						
	EDMA	—	5	4.5	5	5	2
	TMPA	—	—	—	—	—	—
小計		100	100	100	100	100	102
組成物の透視性		×	○	○	×	×	○
膜透過性		—	110	94	—	—	20
ショアー硬度		—	75	78	—	—	90
接触角		—	110	90	—	—	60
耐汚染性							
蛋白吸着量		—	9.3	2.2	—	—	2.1
脂質吸着量		—	15.0	10.0	—	—	1.0
炭化物の透視性		—	○	○	×	×	○

注\*格改重合による

【0048】

【表4】

表4

			実 施 例				
			12	13	14	15	16
単 量 体 組 成 分	A 成 分	〈種類と量〉					
		MEP	10	—	—	10	10
		MPP	—	10	—	—	—
		MEEP	—	—	10	—	—
	B 成 分	〈種類と量〉					
		FMBM	49.5	49.5	49.5	49.5	—
		FBM	—	—	—	—	49.5
		FHM	—	—	—	—	—
	C 成 分	〈種類と量〉					
		HEMA	—	—	—	—	—
		NVP	—	—	—	10	20
		DMAA	10	10	10	—	—
3FMA		—	—	—	—	—	
6FMA		—	—	—	—	—	
SiMA		30	30	30	30	20	
D 成 分	〈種類と量〉						
	EDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	TMPA	—	—	—	—	—	
小計			100	100	100	100	100
組成物の透明性			○	○	○	○	○
測 定 結 果	酸素透過性		54	58	55	53	42
	含水率（％）		22	20	28	18	32
	耐汚染性						
	蛋白吸着量		1.5	1.3	1.2	2.1	1.8
	脂質吸着量		4.0	5.0	5.5	4.3	2.0
	硬化物の透明性		○	○	○	○	○
	含水後の硬化物の透明性		○	○	○	○	○

【0049】

【表5】

			実 施 例				
			17	18	19	20	21
単 量 体 組 成 分	A 成 分	(種類と量)					
		MEP	10	5	20	20	-
		MPP	-	-	-	-	2.5
		MEEP	-	-	-	-	-
	B 成 分	(種類と量)					
		FMBM	-	24.5	59.6	59.6	-
		FEM	-	10	-	-	-
		FHM	44.5	-	-	-	10
	C 成 分	(種類と量)					
		HEMA	-	-	5	-	-
		NVP	5	30	15	10	30
		DMAA	-	-	-	-	-
		3FMA	30	-	-	-	-
		6FMA	-	-	-	5	7
		SiMA	10	30	-	5	50
測 定 結 果	D 成 分	(種類と量)					
		EDMA	0.5	0.5	-	0.5	0.5
		TPPA	-	-	0.4	-	-
	小計		100	100	100	100	100
	組成物の透明性		○	○	○	○	○
	酸素透過性		65	53	20	15	78
	含水率(%)		9	30	34	20	34
	耐汚染性						
	蛋白吸着量		1.4	2.4	0.9	1.1	2.5
	脂質吸収量		5.0	4.7	0.6	0.8	5.0
	硬化物の透明性		○	○	○	○	○
	含水後の硬化物の透明性		○	○	○	○	○

【0050】

【表6】

			比較例			
			7	8	9	10
単 量 体 組 成 分	A 成分	(種類と量)				
		MEP	—	—	0.5	30
		MPP	—	—	—	—
	B 成分	(種類と量)				
		FMBM	49.5	—	49.5	19.5
		FBM	—	—	—	—
		FHM	—	—	—	—
	C 成分	(種類と量)				
		HEMA	—	—	—	—
		NVP	20	39.5	10	20
		DMAA	—	—	—	—
		3FMA	—	—	—	—
測 定 結 果	D 成分	(種類と量)				
		EDMA	0.5	0.5	0.5	0.5
		TMPA	—	—	—	—
	小計		100	100	100	100
	組成物の透明性		○	○	○	×
	酸素透過性		58	77	53	—
	含水率(%)		8	40	8	—
	耐汚染性	蛋白吸着量	4.0	4.3	4.2	—
		脂質吸収量	8.0	10.0	8.1	—
	硬化物の透明性		○	○	○	×
	含水後の硬化物の透明性		○	×	○	×

【0051】なお表1～6中に用いた略号はつぎのとおりである。

MEP；2-メタクリロイルオキシエチル-2-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、  
MPP；2-メタクリロイルオキシプロピル-2-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、  
MEEP；2-メタクリロイルオキシジエトキシ-2-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、  
FMBM；3-（ペルフルオロ3-メチルブチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、  
FBM；3-ペルフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、  
FHM；3-ペルフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、  
MMA；メタクリル酸メチル、  
EMA；メタクリル酸エチル、  
MA；メタクリル酸、  
HEMA；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、  
NVP；N-ビニルピロリドン  
DMAA；N，N-ジメチルアクリルアミド、  
3FMA；トリフルオロエチルメタクリレート、  
6FMA；ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレ-

ト、

30 SiMA；トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレート、  
EDMA；エチレングリコールジメタクリレート、  
TMPT；トリメチロールプロパントリアクリレート。

【0052】＜配合組成物の透明性の評価記号＞

配合組成物の透明性；○は単量体組成で透明な組成物が得られた。×は単量体組成で透明な組成物は得られなかった。

＜硬化物の透明性の評価記号＞

硬化物の透明性；○は単量体組成で重合後に透明な硬化物が得られた。×は単量体組成で重合後に透明な硬化物は得られなかった。

＜含水後硬化物の透明性の記号＞

含水後硬化物の透明性；○は硬化物を水和した時、含水後も透明性を維持していた。×は硬化物を水和した時、含水後も透明性を維持しなかった。

また、測定の単位は、酸素透過性Dk値＝ $10^{-11}$  ml O<sub>2</sub>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・mmHg、ショア-硬度＝無単位、接触角＝度、蛋白吸着量＝μg、脂質吸収量＝%、含水率＝%である。

50 【0053】以上の結果より、本発明の重合性単量体組

成物は、均一透明であることがわかる。また、重合性単量体組成物を重合してなる実施例のコンタクトレンズ \*

\*は、比較例に比べて、酸素透過性および防汚染性の両方を有する優れたものであることがわかる。

# 【手続補正書】

【提出日】平成12年1月13日(2000. 1. 13)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

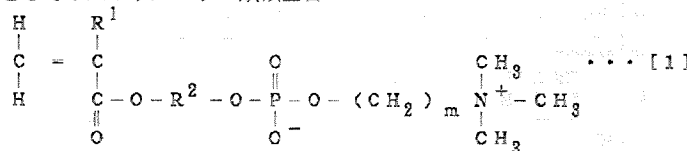
【補正内容】

【特許請求の範囲】

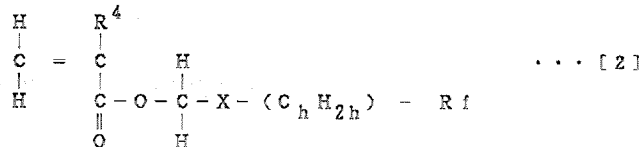
【請求項1】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート1~25重量%、B成分として水酸基含有フッ素重合性単量体5~70重量%、その他の成分として重合性単量体20~94重量%とからなる重合性単量体組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の重合性単量体組成物を重合して得られる共重合体。

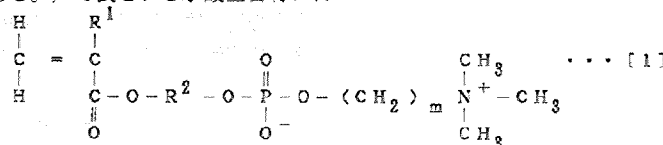
【請求項3】 A成分としてホスホリルコリン類似基含※



{式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は(CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>または(CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>を示す(ただし、R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示し、nは1~8の整数を示す)。また、mは2~4の整数を示す。}で表わされるホスホリルコリン類似基含★



{ここで、R<sup>4</sup>は水素原子またはメチル基、Xは-CH(OH)CH<sub>2</sub>-または-CH(CH<sub>2</sub>OH)-、また、hは0または1~3の整数、R<sup>f</sup>は2~21個のフッ素原子を有する直鎖状または分岐鎖状の炭素数1~10のフルオロアルキル基である。}で表される水酸基含有フ☆



{式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は(CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>または(CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup>を示す(ただし、R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を

※有(メタ)アクリレートを1~25重量%、B成分として水酸基含有フッ素(メタ)アクリレートを5~70重量%、C成分としてA、B成分以外のその他の単官能単量体を20~60重量%およびD成分として多官能(メタ)アクリレート0.1~10重量%からなる重合性単量体混合物を重合してなるコンタクトレンズ。

【請求項4】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレートを1~20重量%、B成分として水酸基含有フッ素(メタ)アクリレートを5~40重量%、C成分としてA、B成分以外のその他の単官能単量体を20~60重量%およびD成分として多官能(メタ)アクリレートを1~10重量%からなる重合性単量体混合物を重合してなるハードコンタクトレンズ。

【請求項5】 A成分が下記の式[1]

【化1】

★有(メタ)アクリレートであり、B成分が下記の式[2]

【化2】

☆フッ素(メタ)アクリレートである請求項3記載のコンタクトレンズ。

【請求項6】 A成分が下記の式[1]

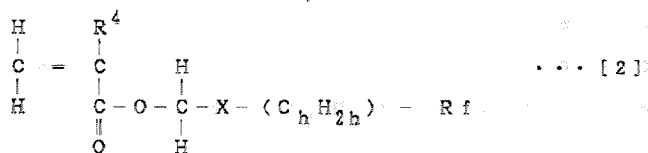
【化3】

示し、nは1~8の整数を示す)。また、mは2~4の整数を示す。}で表わされるホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレートであり、B成分が下記の式



【2】

【化4】

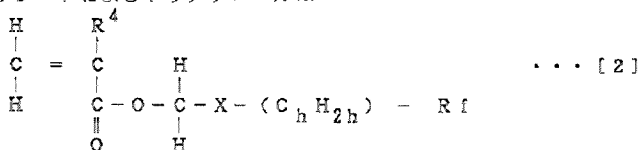


【ここで、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{X}$ は $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 、また、 $h$ は0または1～3の整数、 $\text{Rf}$ は2～21個のフッ素原子を有する直鎖状または分岐鎖状の炭素数1～10のフルオロアルキル基である。】で表される水酸基含有フッ素（メタ）アクリレートである請求項4記載のハードコンタクトレンズ。

【請求項7】 A成分が1～25重量%、B成分が5～70重量%、C成分が20～60重量%およびD成分が0.1～10量%からなる重合性単量体混合物を重合してなり、前記C成分が下記のaより選択される1種以上の単量体であり、またD成分が下記のbより選択される1種以上の単量体である請求項3記載のコンタクトレンズ。

a；トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレートの水酸基を含有しない含フッ素（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートおよびエチル（メタ）アクリレートのアルキル（メタ）アクリレート。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド。

b；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートおよびトリメチロール※



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

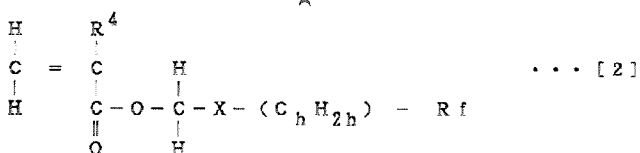
【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

★【補正内容】

【0013】

【化8】



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

※プロパントリ（メタ）アクリレート。

【請求項8】 A成分が1～20重量%、B成分が5～40重量%、C成分が20～60重量%およびD成分が1～10量%からなる重合性単量体混合物を重合してなり、前記C成分が下記のaより選択される1種以上の単量体であり、またD成分が下記のbより選択される1種以上の単量体である請求項4記載のハードコンタクトレンズ。

a；トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレートの水酸基を含有しない含フッ素（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートおよびエチル（メタ）アクリレートのアルキル（メタ）アクリレート。

b；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートおよびトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

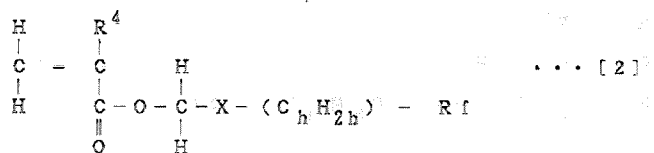
【化6】

【補正内容】

【0022】

\* 【化10】

\*



フロントページの続き

(72)発明者 中林 宣男

千葉県松戸市小金原5-6-20

(72)発明者 石原 一彦

東京都小平市上水本町3-16-37